



DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

11972993

Basic Patent (No,Kind,Date): WO 9422974 A1 19941013 <No. of Patents: 024>

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS ELEMENTS ORGANIQUES**

**ELECTROLUMINESCENTS (English)**

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES (JP); KIDO JUNJI (JP)

Author (Inventor): KIDO JUNJI (JP)

Designated States : (National) US (Regional) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR;  
GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE

Filing Details: WO 100000 With international search report

IPC: \*C09K-011/06;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
CA 2168236	AA	19951207	CA 2168236	A	19950223
DE 69420656	C0	19991021	DE 69420656	A	19940317
DE 69530654	C0	20030612	DE 69530654	A	19950223
DE 69420656	T2	20000531	DE 69420656	A	19940317
DE 69530654	T2	20040311	DE 69530654	A	19950223
EP 647694	A1	19950412	EP 94910036	A	19940317
EP 712916	A1	19960522	EP 95909987	A	19950223
EP 647694	A4	19950726	EP 94910036	A	19940317
EP 712916	A4	19961009	EP 95909987	A	19950223
EP 647694	B1	19990915	EP 94910036	A	19940317
EP 712916	B1	20030507	EP 95909987	A	19950223
JP 7003257	A2	19950106	JP 93147849	A	19930618
<b>JP 7041759</b>	A2	19950210	JP 93186223	A	19930728
JP 7090260	A2	19950404	JP 94112502	A	19940526
JP 2734338	B2	19980330	JP 93147849	A	19930618
JP 2734341	B2	19980330	JP 93186223	A	19930728
JP 2937015	B2	19990823	JP 94112502	A	19940526
KR 227607	B1	19991101	KR 9670380	A	19960125
SG 5900953	A1	19990222	SG 9604373	A	19940317
US 5834130	A	19981110	US 591432	A	19960828
US 5869199	A	19990209	US 343494	A	19950111
WO 9422974	A1	19941013	WO 94JP435	A	19940317 (BASIC)
WO 9533014	A1	19951207	WO 95JP289	A	19950223
TW 421668	B	20010211	TW 84101754	A	19950223

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 94112502 A 19940526  
JP 9368783 A 19930326  
JP 93122927 A 19930525  
JP 93147849 A 19930618  
JP 93186223 A 19930728  
JP 93186224 A 19930728  
WO 94JP435 W 19940317  
WO 95JP289 W 19950223

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04749159      \*\*Image available\*\*

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.:      **07-041759** [JP 7041759 A]

PUBLISHED:      February 10, 1995 (19950210)

INVENTOR(s):      KIDO JUNJI

APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      05-186223 [JP 93186223]

FILED:      July 28, 1993 (19930728)

INTL CLASS:      [6] C09K-011/06; H05B-033/22

JAPIO CLASS:      13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications)

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To provide an organic electroluminescent element excellent in luminous efficiency, luminance and stability, capable of emitting especially a blue light or at least two different emission spectra and capable of being driven at a low voltage by using at least specified layers.

**CONSTITUTION:** The element is prepared by sandwiching at least a layer of a 1,2,4-triazole derivative desirably 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole of the formula between desirably a hole transport luminous later 10 (e.g. a layer of poly-N-vinylcarbazole) and an electron transport layer 30 (e.g. a layer of tris-(8-quinolate) aluminum (III)).

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C09K 11/06

H05B 33/22

識別記号

Z 9159-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平5-186223

(22) 出願日 平成5年(1993)7月28日

(31) 優先権主張番号 特願平5-68783

(32) 優先日 平5(1993)3月26日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-122927

(32) 優先日 平5(1993)5月25日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 城戸 淳二

山形県米沢市城南4-3-16 山形大学工

学部物質工学科内

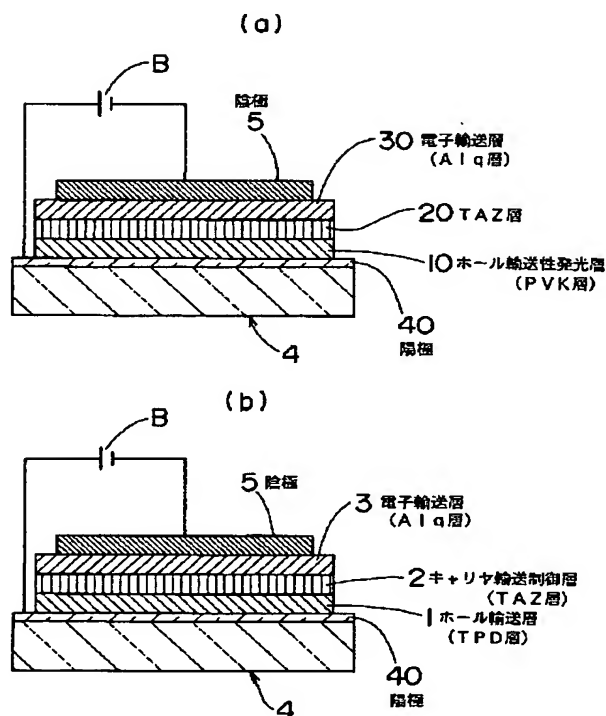
(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 発光効率、発光輝度、安定性にすぐれ、とくに青色発光や2つ以上の互いに異なる発光スペクトルの発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 第1の発明は1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層(TAZ層)20を設けた。第2の発明はホール輸送層1と電子輸送層3の間にキャリア輸送制御層2を介装した。

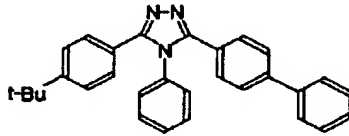


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 1, 2, 4-トリアゾール誘導体が、下記式(1)：

【化 1】



(1)

で表される 3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾールである請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 ポリ-N-ビニルカルバゾールの層を、ホール輸送性発光層として備えている請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体の層を、電子輸送層として備えている請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 ホール輸送層と電子輸送層の間に、ホールおよび電子のうち少なくとも一方を選択的に輸送するキャリア輸送制御層が介装されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス素子の発光は、電極から注入されたホールと電子が発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光材料の分子を励起することに基づくと考えられている。そして、発光材料として蛍光色素を使用すると、当該色素分子のフォトルミネッセンスと同等の発光スペクトルが、エレクトロルミネッセンス発光として得られる。

【0003】 近時、従来の単層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子に比べて、約 10V という低電圧で効率よく緑色発光する、ホール輸送層と電子輸送性発光層の 2 層を備えた素子が、Tang と Vanslyke によって提案された [C.W.Tang and S.A.Vanslyke; Appl.Phys.Lett., 51 (1987) 913]。素子の構成は、図 1 2(a) に示すように、ガラス基板 90 上に形成した陽極 91、ホール輸送層 92、電子輸送性発光層 93、陰極 94 である。

【0004】 上記素子では、ホール輸送層 92 が、陽極 91 から電子輸送性発光層 93 へホールを注入する働きをするとともに、陰極 94 から注入された電子がホールと再結合することなく陽極 91 へ逃げるのを防ぎ、電子

輸送性発光層 93 内へ電子を封じ込める役割をも果たしている。このため、このホール輸送層 92 による電子の封じ込め効果により、従来の単層構造の素子に比べてより効率良くホールと電子の再結合が起こり、駆動電圧の大幅な低下が可能となる。

【0005】 また斎藤らは、2 層構造の素子において、電子輸送層だけでなくホール輸送層も発光層となり得ることを示した他 [C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito; Appl.Phys.Lett., 55 (1989) 1489]、ホール輸送層と電子輸送層の間に有機発光層が挟まれた 3 層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を提案した [C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui and S.Saito; Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L269]。

【0006】 斎藤らの 2 層構造の素子は、図 1 2(b) に示すように、ガラス基板 90 上に形成した陽極 91、ホール輸送性発光層 95、電子輸送層 96、陰極 94 からなり、先のものとは逆に、電子輸送層 96 が、陰極 94 からホール輸送性発光層 95 へ電子を注入する働きをするとともに、陽極 91 から注入されたホールが電子と再結合することなく陰極 94 へ逃げるのを防ぎ、ホール輸送性発光層 95 内へホールを封じ込める役割をも果たしている。このため、この電子輸送層 96 によるホールの封じ込め効果により、先のものと同様に、駆動電圧の大幅な低下が可能となる。

【0007】 また斎藤らの 3 層構造の素子は、先の Tang らの素子をさらに改良したもので、図 1 2(c) に示すように、ガラス基板 90 上に形成した陽極 91、ホール輸送層 92、発光層 97、電子輸送層 96、陰極 94 からなり、ホール輸送層 92 が電子を発光層 97 に封じ込める働きをするとともに、電子輸送層 96 がホールを発光層 97 に封じ込める働きをするため、2 層構造のものにくらべて、発光層 97 内での電子とホールの再結合効率がさらに向上する。また上記電子輸送層 96、ホール輸送層 92 は、電子とホールの再結合により生成した励起子が陰陽いずれかの電極に逃げて消光されるのを防ぐ働きもする。したがって斎藤らの提案した 3 層構造の素子によれば、発光効率がさらに向上する。

【0008】 これら有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するホール輸送材料としてはトリフェニルアミン等の芳香族第 3 級アミン類、電子輸送材料としてはオキサジアゾール類、発光材料としてはテトラフェニルブタジエン誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体等が知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような有機エレクトロルミネッセンス素子は、無機発光材料を用いた従来のエレクトロルミネッセンス素子に比べて低電圧で高輝度の発光が可能であること、蒸着法だけでなく溶液塗布法によっても各層を形成できるので大面積化が容易

10

20

30

40

50

であること、有機分子の分子設計により多色化が可能であること、等の長所を有している反面、長時間発光させると輝度が大きく低下するという問題があり、安定性の向上、長寿命化が大きな課題となっている。

【0010】また現在知られている従来のエレクトロルミネッセンス素子は、有機、無機、単層、複層を問わず青色発光させるのが難しいという問題もある。たとえば無機の素子の場合、青色発光に必要な広いバンドギャップを持つ無機発光材料に限られ、しかもそのような材料は結晶成長や薄膜作製に技術的困難を伴う場合が多いため、素子化するのが困難である。

【0011】一方、有機の材料では分子設計により多色化が可能である旨、先に述べたが、青色発光が可能な材料は少なく、発光効率が十分でないアントラセンやジスチリルベンゼン誘導体が知られているのみであり、実用化には程遠い状態である。また従来のエレクトロルミネッセンス素子は、いずれのものも単色の発光のみであり、R、G、Bの三原色によるマルチカラー表示や白色発光等を可能とする、2つ以上の互いに異なるスペクトルの発光を1つの素子で実現することは、現状では不可能である。

【0012】本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであって、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的としている。また本発明の他の目的は、とくに青色発光等、従来は十分な発光効率が得られなかったり発光させることができなかった色の発光を、高い発光効率で得ることのできる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。そして本発明のさらに他の目的は、2つ以上の互いに異なる発光スペクトルの発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するため本発明者は、従来、有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として検討されたことのなかった1, 2, 4-トリアゾール誘導体について着目し、この誘導体を電子輸送材料あるいはホール輸送材料として使用することを検討した。そして、(a) 1, 2, 4-トリアゾール誘導体はホール輸送材料としては有効でないが、電子輸送材料として使用した際に、従来用いられていた他の材料よりもすぐれた電子輸送性、ホールブロッキング性を示し、電子とホールの再結合により生成した励起子を、発光層に効率よく封じ込めることができるので、発光層の発光効率、発光輝度の向上とそれにとりあう安定性の向上に大いに有効であること、(b) とくに、ホール輸送性の高い従来の青色発光の発光層と組み合わせると、その発光効率、発光輝度を、十分実用可能な範囲まで向上できること、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層を備えることを特徴とする。また本発明者は、上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と組み合わせる層の構成についても検討した。その結果、(c) ポリ-N-ビニルカルバゾール（以下「PVK」という）は、高いホール移動度を有し、注入されたホールが陰極側へ抜けてしまうため、通常は発光させるのが難しいが、このPVKの層を、前記のように励起子の封じ込め効果にすぐれ、ホールブロッキング性の高い1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と組み合わせると、青色に発光できること、(d) 上記PVKは、その分子構造からわかるようにホール輸送材料としての機能も有しており、しかも高分子ゆえ、前記低分子の芳香族3級アミン化合物等の、従来のホール輸送材料に比べて耐熱性にすぐれているため、保存時や素子の発光時の発熱による劣化、結晶化等が起こりにくい青色発光のホール輸送性発光層を形成できること、(e) 上記PVKの層は、ITOガラスやITOフィルム等の基材との密着性にすぐれていること、(f) したがって上記PVKの層をホール輸送性発光層として、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と組み合わせると、発光効率にすぐれ、発光輝度が高く、しかも安定性にすぐれた、十分実用可能な青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子を構成できること、を見出した。また上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層とPVKの層の組み合わせにおいて、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と陰極の間に、さらに電子輸送層として、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム(III) 錯体（以下「Alq」という）の層を介装すると、ホール輸送性発光層への電子注入特性がさらに改善され、より一層発光効率がよく、発光輝度が高い青色発光が得られることもわかった。

【0015】また本発明者は、上記材料の検討に加えて、有機エレクトロルミネッセンス素子の新たな層構造についても検討を行った結果、上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体のように、ホールおよび電子のうち少なくとも一方を選択的に輸送する材料からなる層（キャリア輸送制御層）を、ホール輸送層と電子輸送層の間に介装した3層構造にすると、(g) 先の発明と同様に、上記キャリア輸送制御層による励起子の封じ込め効果により、ホール輸送層または電子輸送層を発光層として高輝度、高効率で発光できるので、発光効率、発光輝度の向上とそれにとりあう安定性の向上が可能であること、(h) 青色発光の発光効率、発光輝度を実用的な範囲まで向上できること、(i) キャリア輸送制御層の材料や膜厚を選択することにより、ホール輸送層および電子輸送層のいずれか一方または両方を、高輝度、高効率で発光させることができるので、上記ホール輸送層、電子輸送層に互いに異なる発光スペクトルの材料を用いることにより、1つの素子で、2つ以上の互いに異なる発光スペクトルの

発光が可能となること、を見出し、本発明を完成するに至った。

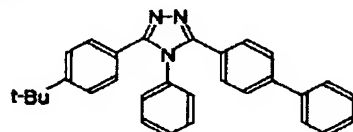
【0016】したがって本発明の他の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール輸送層と電子輸送層の間に、ホールまたは電子を選択的に輸送するキャリア輸送制御層が介装されたことを特徴とする。以下に本発明を説明する。まず本発明のうち、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0017】ここでいう1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層とは、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の1種または2種以上を少なくとも含む層であって、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の1種または2種以上のみからなる層の他、適当なバインダー中に1, 2, 4-トリアゾール誘導体の1種または2種以上を分散させたもの等が例としてあげられる。また1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層は、各種添加剤等の、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の機能を阻害しない他の成分を含んでいてもよい。

【0018】上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層は、真空蒸着法等の気相成長法により形成できる他、層を構成する材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することもできる。1, 2, 4-トリアゾール誘導体としては種々の化合物が使用可能であるが、とくに、下記式(1)：

【0019】

【化2】



(1)

【0020】で表される3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール（以下「TAZ」という）が、すぐれた電子輸送性、ホールブロッキング性を示すため、本発明に最も好適に使用される。1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層の膜厚については、本発明ではとくに限定されない。但し上記層の膜厚があまりに薄すぎるとホールブロッキング性が不十分になるので、層の膜厚はある程度厚いのが望ましい。1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層の、好適な膜厚範囲についてはとくに限定されないが、たとえば上記式(1)で表されるTAZの蒸着膜の場合、十分なホールブロッキング性を確保するには、その膜厚が100~200 Å以上であるのが好ましい。なお上記層の膜厚の上限範囲についてもとくに限定はないが、膜厚があまりに厚すぎると電子輸送性が低下するので、たとえばTAZの蒸着膜の場合、膜厚は1000 Å以下であるのが好ましい。

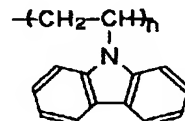
【0021】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層を備えていれば、その他の構成はとくに限定されず、従来どおりの単層構造であっても、あるいは2層以上の多層構造であってもよい。要するに本発明の構成は、種々の層構成の素子に適用することができる。素子が多層構造である場合に、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層以外の層を構成する材料は、本発明ではとくに限定されず、各層に従来より用いられている種々の材料を使用することができる。素子を構成する各層の膜厚についても、本発明ではとくに限定されない。各層は、1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と同様に、真空蒸着法等の気相成長法により形成できる他、層を構成する材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することもできる。また上記各層は、バインダー樹脂、各種添加剤等の、層の機能に直接関係ない他の成分を含んでいてもよい。

【0022】なお本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記のように1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層が、すぐれた電子輸送性、ホールブロッキング性を示すので、この1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層を電子輸送層として、前述したようにホール輸送性の高い青色発光のホール輸送性発光層と組み合わせることで、従来は実用化が困難であった、高輝度の青色発光を実現することが可能である。

【0023】中でもとくに、下記式(2)：

【0024】

【化3】



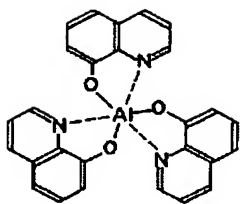
(2)

【0025】〔式中nは重合度を示す〕で表されるPVKの層（ホール輸送性発光層）を、上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層と組み合わせた場合には、前述したように、発光効率にすぐれ、発光輝度が高く、しかも安定性にすぐれた、十分実用可能な青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子を構成できる。上記PVKの重合度nは本発明ではとくに限定されないが、20~5000程度が好ましい。重合度nが上記範囲より小さすぎると耐熱性、密着性が不十分になるおそれがあり、逆に上記範囲より大きすぎると、後述する溶液塗布法によって層を形成するのが困難になるおそれがある。

【0026】上記1, 2, 4-トリアゾール誘導体の層とPVKの層（ホール輸送性発光層）とを組み合わせた素子のさらに好適な例としては、下記式(3)：

【0027】

【化4】



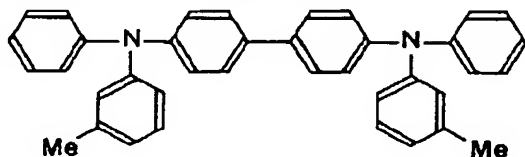
(3)

【0028】で表されるAlqの層を電子輸送層として組み合わせた、3層構造のものがあげられる。この3層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前述したように、ホール輸送性発光層への電子注入特性がさらに改善され、より一層効率のよい、輝度の高い青色発光が得られる。上記3層構造の素子の層構成についてはとくに限定されない。しかし前述したように、PVKの層がITOガラスやITOフィルム等の基材との密着性にすぐれていることや、上記PVKの層が、専ら溶液塗布法によって形成されることを考慮すると、図1(a)に示すように、ガラス基板4等の表面に形成された、ITO（インジウム－チン－オキサイド）等の透明導電材料からなる陽極40上に、ホール輸送性発光層（PVK層）10、1、2、4－トリアゾール誘導体の層（図ではTAZ層）20および電子輸送層（Alq層）30の3層を、この順に積層したものが好ましい。なお図において符号5は、Mg/Ag等の金属蒸着膜からなる陰極、Bは素子に駆動電圧を印加する電源を示している。

【0029】PVK層10、Alq層30の膜厚は、本発明ではとくに限定されず、組み合わせられる1、2、4－トリアゾール誘導体の種類やその層の膜厚などに応じて、最適な膜厚範囲を設定すればよい。PVK層10は、当該PVKが高分子ゆえ、前記のように主として、PVKを含む材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成される。

【0030】一方Alq層30とは、少なくともAlqを含む層であって、Alqのみからなる層の他、適当なバインダー中にAlqを分散させたもの等が例としてあげられる。上記Alq層30は、真空蒸着法等の気相成長法により形成できる他、層を構成する材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することもできる。

【0031】なお上記PVK層10およびAlq層30は、それぞれ各種添加剤等の、PVK、Alqの機能を阻害しない他の成分を含んでいてもよい。つぎに本発明



(5)

【0038】で表されるN、N'－ジフェニル－N、

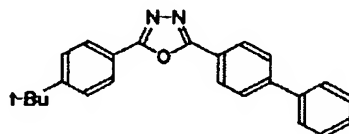
のうち、ホール輸送層と電子輸送層の間にキャリア輸送制御層が介装された3層構造を特徴とする他の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0032】本発明の他の有機エレクトロルミネッセンス素子は、たとえば図1(b)に示すように、ガラス基板4の表面に形成された、ITO（インジウム－チン－オキサイド）等の透明導電材料からなる陽極40上に、ホール輸送層1、キャリア輸送制御層2および電子輸送層3の3層を積層することで構成される。3層の形成順序はこの逆でもよい。要するに、ホール輸送層1と電子輸送層3の間にキャリア輸送制御層2が介装されていればよい。なお図において符号5は、先の図1(a)の場合と同様に、Mg/Ag等の金属蒸着膜からなる陰極、Bは素子に駆動電圧を印加する電源を示している。

【0033】上記各層のうちキャリア輸送制御層2を構成するキャリア輸送制御材料としては、前記TAZ等の1、2、4－トリアゾール誘導体が最も好適に使用されるが、その他、電子輸送材料、ホール輸送材料として従来公知の種々の化合物を使用することができる。その他のキャリア輸送制御材料の好適な例としては、たとえば電子輸送材料として公知の1、3、4－オキサジアゾール誘導体等があげられる。1、3、4－オキサジアゾール誘導体としては種々の化合物が使用可能であるが、とくに、下記式(4)：

【0034】

【化5】



(4)

【0035】で表される2－（4－ビフェニルイル）－5－（4－tert－ブチルフェニル）－1，3，4－オキサジアゾール（以下「PBD」という）が好適に使用される。上記キャリア輸送制御層2は、先に述べたようにその材料や膜厚を選択することで、ホール輸送層1および電子輸送層3のいずれか一方または両方を、高輝度、高効率で発光させる働きをする。

【0036】上記キャリア輸送制御層2の働きを、当該キャリア輸送制御層2として前記TAZの蒸着膜（TAZ層）を使用し、ホール輸送層1として、下記式(5)：

【0037】

【化6】

50 N'－ビス（3－メチルフェニル）－1，1'－ビフェ

ニル-4, 4-ジアミン (以下「TPD」という) の蒸着膜 (TPD層) を使用し、かつ電子輸送層 3 として、前記式(3) で表される A1q の蒸着膜 (A1q 層) を使用する場合を例にとり、以下に説明する。一般に有機絶縁膜へのキャリアの注入は空間電荷によって制限を受け、流れる電流量はキャリアの移動度および電界強度の 2 乗に比例し、かつ有機絶縁膜の膜厚の 3 乗に反比例する。つまり電界強度が高く、移動度が大きいほどキャリアの注入は促進され、膜厚が大きいほど制限される。

【0039】図 5 に示すように、TPD 層 1 と A1q 層 3 とを組み合わせた 2 層構造の素子 (前記 Tang らの素子に相当) においては、陽極 40 と陰極 5 との間に直流電場を印加すると、まずホールが TPD 層 1 中に注入され、TPD/A1q 界面でブロックされて空間電荷を形成する (図 5(a))。このとき A1q 層 3 にかかる電界強度は、TPD/A1q 界面の空間電荷のため、両極 40, 5 間にかけられた見かけの電界強度より大きくなり、それによって電子が A1q 層 3 に注入され始める (図 5(b))。

【0040】そして、TPD/A1q 界面付近の A1q 層 3 中でホールと電子の再結合によって励起子が発生し (図 5(c))、A1q が励起されて発光する。TPD 層 1 と A1q 層 3 の間に TAZ 層を介装した場合も、ホールおよび電子の注入順序は同様であり、図 2 に示すように、TAZ 層 2 の膜厚が十分に大きい場合 (約 150 Å 以上の場合) には、この TAZ 層 2 が、先の発明で説明したようにホールブロッキング性にすぐれるため、陽陰両極 40, 5 間に直流電場を印加することで TPD 層 1 に注入されたホールは、TPD/TAZ 界面でブロックされる (図 2(a))。

【0041】そしてこのホールによって空間電荷が形成されることで A1q 層 3 に注入された電子は、上記 TAZ 層 2 が電子輸送性にすぐれるため、TPD/TAZ 界面まで輸送され (図 2(b))、この界面でホールと電子の再結合によって励起子が発生し (図 2(c))、TAZ より励起エネルギー準位の低い TPD が、発生した励起子によって励起されて発光する。

【0042】一方、図 3 に示すように TAZ 層 2 の膜厚が十分に小さい場合 (約 50 Å 以下の場合) は、陽陰両極 40, 5 間に直流電場を印加することで TPD 層 1 に注入されたホールが TAZ 層 2 を通過し、TAZ/A1q 界面でブロックされて空間電荷を形成する (図 3(a))。ホールが TAZ 層 2 を通過するようになるのは、前記のようにキャリア (この場合ホール) の注入量が、有機絶縁膜である TAZ 層 2 の膜厚の 3 乗に反比例するためである。

【0043】そしてホールによって空間電荷が形成されることで A1q 層 3 に電子が注入されると (図 3(b))、TAZ/A1q 界面でホールと電子の再結合によって励起子が発生し (図 3(c))、TAZ より励起エネ

ルギー準位の低い A1q が、発生した励起子によって励起されて発光する。さらに図 4 に示すように、TAZ 層 2 の膜厚が上記の中間である場合 (約 50 ~ 150 Å 程度の場合) には、陽陰両極 40, 5 間に直流電場を印加することで TPD 層 1 に注入されたホールは、TPD/TAZ 界面でブロックされるものと、TAZ 層 2 を通過して TAZ/A1q 界面でブロックされるものの両方が生じる (図 4(a))。

【0044】そしてホールによって空間電荷が形成されることで A1q 層 3 に電子が注入されると (図 4(b))、TPD/TAZ 界面と TAZ/A1q 界面の両方でホールと電子の再結合によって励起子が発生し (図 4(c))、TAZ より励起エネルギー準位の低い TPD および A1q がともに、発生した励起子によって励起されて発光する。

【0045】TPD 層 1 に注入されたホールが、TPD/TAZ 界面でブロックされるものと、TAZ 層 2 を通過して TAZ/A1q 界面でブロックされるものに分かれるのは、先にも述べたように、ホールの注入量が、TAZ 層 2 の膜厚の 3 乗に反比例するためである。なお図 4 の素子の場合、TAZ 層 2 はホールと電子をともに通過させるので、この TAZ 層 2 内で両者の再結合がおこることも十分に考えられる。しかし TAZ は 4000 nm 以下の短波長領域に発光ピークを有しているため、もし TAZ 層 2 内でホールと電子が再結合して励起子が発生し、それによって TAZ が励起されたとしても、より長波長領域に発光ピークを有する TPD 層または A1q 層のいずれか一方、あるいは両方に励起エネルギーが移行するので、TAZ 層 2 自体が発光することはない。

【0046】以上の説明から明らかなように、TPD 層 1、TAZ 層 2 および A1q 層 3 の組み合わせにおいては、TAZ 層 2 の膜厚を上記した範囲内で調整することにより、その働きを変化させることができた。しかし、本発明におけるキャリア輸送制御層 2 の働きと、当該キャリア輸送制御層 2 の膜厚範囲との関係は、上記例とは必ずしも一致しない。特定の働きをするキャリア輸送制御層 2 の膜厚の範囲は、各層を構成する材料の違い、層の構造の違い (蒸着膜かバインダー分散膜か等) 等の因子に基づき、自ずと違った値となる。

【0047】たとえば上記 TPD 層 1、TAZ 層 2 および A1q 層 3 の組み合わせのうち TAZ 層に代えて、当該 TAZ 層より電子輸送性が低い (ホール輸送性が高い) PBD の蒸着膜 (PBD 層) を使用した場合には、注入ホール量が移動度に比例することから、PBD 層は、同じ膜厚の TAZ 層ほどのホールブロッキング性を示さないことがわかる。このため、TAZ 層と同じ働きを PBD 層にさせるためには、TAZ 層より膜厚を大きくする必要がある。このことは、後述する実施例からも明らかである。

【0048】また図 4 の説明から明らかなように、TA



Z層等のキャリア輸送制御層2は、ホールの注入量が膜厚の3乗に反比例することに起因して、その膜厚を調整することにより、ホール輸送層1および電子輸送層3の発光強度の比率を変化させることができる。したがって前記TPD層とAlq層の組み合わせのように、異なる発光スペクトルで発光するホール輸送層1と電子輸送層3を組み合わせると、キャリア輸送制御層2の膜厚を適宜設定することで、両層の発光色の混色である、素子全体の発光色の色合いを微調整できるという利点もある。

【0049】上記本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール輸送層1、キャリア輸送制御層2および電子輸送層3の3層を備えていれば、その他の構成はとくに限定されない。キャリア輸送制御層2は、上記TAZやPBD等のキャリア輸送制御材料のみで構成されていても、また適当なバインダー中にキャリア輸送制御材料を分散させて構成されていてもよい。またキャリア輸送制御層2は、各種添加剤等の、キャリア輸送制御材料の機能を阻害しない他の成分を含んでいてもよい。

【0050】キャリア輸送制御層2を含む各層は、上記例のように、真空蒸着法等の気相成長法によって形成できる他、層を構成する材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することもできる。

【0051】

【実施例】以下に本発明を、実施例、比較例に基づき説明する。

#### 実施例1

シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム-チン-オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚 $1500\sim1600\text{\AA}$ ）上に、ホール輸送材料としての、前記式(5)で表されるTPD、電子輸送材料としての、前記式(3)で表されるAlq、ならびに1, 2, 4-トリアゾール誘導体としての、前記式(1)で表されるTAZをこの順に、真空蒸着法により成膜した。発光領域の寸法は縦 $0.5\text{cm}$ 、横 $0.5\text{cm}$ の正形状であった。また蒸着の条件はいずれの層の場合も、到達真空度： $2\times10^{-5}\text{Torr}$ 、基板温度：室温、蒸着速度： $2\sim4\text{\AA}/\text{秒}$ であり、形成された各層の膜厚は、TPD層（ホール輸送層） $=500\text{\AA}$ 、Alq層（電子輸送層） $=200\text{\AA}$ 、TAZ層 $=300\text{\AA}$ であった。

【0052】つぎに上記TAZ層の上に、マグネシウムと銀を共蒸着して膜厚 $2000\text{\AA}$ 、 $\text{Mg}/\text{Ag}=10/1$ （モル比）のMg/Ag電極層を形成した後、その上に銀を単独蒸着して膜厚 $1000\text{\AA}$ の保護層を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。電極層の蒸着速度は $11\text{\AA}/\text{秒}$ 、保護層の蒸着速度は $10\text{\AA}/\text{秒}$ であった。

【0053】上記のようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜を陽極、Mg/Ag電極層を陰極として、室温、大気中で両電極間に直流電場を印加

して発光層を発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定した。その結果、図6に示すように最大 $14\text{V}$ （ $145\text{mA}/\text{cm}^2$ ）の駆動電圧で輝度 $5800\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色発光が観測された。またこの発光色から、Alq層が発光していることが確認された。

#### 【0054】実施例2

シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム-チン-オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚 $1500\sim1600\text{\AA}$ ）上に、ホール輸送性発光材料としての、前記式(2)で表されるPVKを、ジクロロエタンを溶媒とするディップコーティング法によって成膜し、次いでこのPVK層の上に、1, 2, 4-トリアゾール誘導体としての、前記式(1)で表されるTAZ、および電子輸送材料としての、前記式(3)で表されるAlqをこの順に、真空蒸着法により成膜した。発光領域の寸法は縦 $0.5\text{cm}$ 、横 $0.5\text{cm}$ の正形状であった。また蒸着の条件は実施例1と同様であり、形成された各層の膜厚は、PVK層（ホール輸送性発光層） $=400\text{\AA}$ 、TAZ層 $=200\text{\AA}$ 、Alq層（電子輸送層） $=300\text{\AA}$ であった。

【0055】つぎに上記Alq層の上に、マグネシウムと銀を共蒸着して膜厚 $2000\text{\AA}$ 、 $\text{Mg}/\text{Ag}=10/1$ （モル比）のMg/Ag電極層を形成した後、その上に銀を単独蒸着して膜厚 $1000\text{\AA}$ の保護層を形成して、図1(a)に示す層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。電極層および保護層の蒸着速度は実施例1と同様であった。

【0056】上記のようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜を陽極、Mg/Ag電極層を陰極として、室温、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光層を発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定した。その結果、図7に示すように $4\text{V}$ から発光が始まり、最大 $14\text{V}$ （ $220\text{mA}/\text{cm}^2$ ）の駆動電圧で輝度 $700\text{cd}/\text{m}^2$ の青色発光が観測された。CRTの青色域の発光輝度が $20\sim30\text{cd}/\text{m}^2$ 程度であることを考えると、本実施例の素子の青色発光は、極めて高輝度であることがわかる。

【0057】またこの青色発光を室温下、蛍光光度計（日立社製のF4010）を用いて測定したところ、図8に実線で示すように、波長 $410\text{nm}$ にピークを有する発光スペクトルが得られた。この発光スペクトルは、同図中に短い破線で示したPVK自体の発光スペクトルとほぼ一致することから、実施例2の素子は、PVK層が発光していることが確認された。

【0058】またこの素子を室温で数日間保持しても外観に変化はみられず、また製造直後と同レベルの発光輝度で発光させることができた。

#### 実施例3

A 1 q 層を省略したこと以外は、上記実施例 2 と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、その特性を調べたところ、発光開始電圧がやや高くなり、電流最大値が小さくなったが、実施例 2 と同様に高輝度の青色発光が得られた。またこの素子を室温で数日間保持しても外観に変化はみられず、また製造直後と同レベルの発光輝度で発光させることができた。

#### 【 0 0 5 9 】 比較例 1

T A Z 層を省略したこと以外は、上記実施例 2 と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、その特性を調べたところ、この素子はピーク波長 5 3 0 nm の緑色発光を示し、この発光色から、P V K 層でなく A 1 q 層が発光していることが確認された。そしてこのことから、P V K 層を青色に発光させるには、T A Z 層と組み合わせる必要があることがわかった。

#### 【 0 0 6 0 】 比較例 2

T A Z 層および A 1 q 層を省略して、P V K 層のみの有機エレクトロルミネッセンス素子を作製したが、発光は非常に弱く、輝度の評価は困難であった。

#### 実施例 4

シート抵抗 1 5  $\Omega$ /□ の I T O (インジウム-チン-オキサイド) コートガラス基板 (旭硝子社製、I T O 膜厚 1 5 0 0 ~ 1 6 0 0 Å) 上に、T P D、T A Z、および A 1 q をこの順に、真空蒸着法により成膜した。発光領域の寸法は縦 0. 5 cm、横 0. 5 cm の正形状であった。また蒸着の条件は実施例 1 と同様であり、形成された各層の膜厚は、T P D 層 (ホール輸送層) = 4 0 0 Å、T A Z 層 (キャリア輸送制御層) = 1 5 0 Å、A 1 q 層 (電子輸送層) = 4 5 0 Å であった。

【 0 0 6 1 】 つぎに上記 A 1 q 層の上に、マグネシウムと銀を共蒸着して膜厚 2 0 0 0 Å、Mg/Ag = 1 0 / 1 (モル比) の Mg/Ag 電極層を形成した後、その上に銀を単独蒸着して膜厚 1 0 0 0 Å の保護層を形成して、図 1 (b) に示す層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。電極層および保護層の蒸着速度は実施例 1 と同様であった。

【 0 0 6 2 】 上記のようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の I T O 膜を陽極、Mg/Ag 電極層を陰極として、室温、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光層を発光させ、その発光輝度を、輝度計 (ミノルタ社製の L S - 1 0 0) を用いて測定したところ、図 9 に示すように、最大 1 6 V (1 4 5 mA/cm<sup>2</sup>) の駆動電圧で輝度 3 7 0 0 cd/m<sup>2</sup> の青色発光が観測された。

【 0 0 6 3 】 またこの青色発光を室温下、蛍光光度計 (日立社製の F 4 0 1 0) を用いて測定したところ、図 1 0 に実線で示すように、波長 4 6 4 nm にピークを有する発光スペクトルが得られた。この発光スペクトルは、同図中に短い破線で示した T P D の単独蒸着膜の発光スペクトルとほぼ一致することから、実施例 4 の素子は、T P D 層が発光していることが確認された。

#### 【 0 0 6 4 】 実施例 5, 6

実施例 4 と同じ層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子において、キャリア輸送制御層としての T A Z 層の膜厚を 5 0 Å (実施例 5) または 1 0 0 Å (実施例 6) としたときの発光スペクトルを、実施例 4 と同様にして測定した。その結果、T A Z 層の膜厚が 5 0 Å である実施例 5 は、図 1 0 に一点鎖線で示すように、A 1 q 層の発光色である緑色の発光スペクトルを示し、T A Z 層の膜厚を 1 0 0 Å にした実施例 6 は、同図に長い破線で示すように、A 1 q 層の発光色である緑色発光が非常に小さくなるとともに、T P D 層の発光色である青色発光が大きくなって、両者の混合した青緑色に発光することがわかった。

#### 【 0 0 6 5 】 実施例 7, 8

キャリア輸送制御層を構成する材料として、T A Z に代えて、前記式 (2) で表される P B D を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして、図 1 (b) に示す層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、その発光スペクトルを同様にして測定したところ、P B D 層の膜厚が 1 0 0 Å (実施例 7) では、図 1 1 に実線で示すように、A 1 q 層の発光色である緑色の発光スペクトルを示した。また P B D の膜厚を 3 0 0 Å (実施例 8) にすると、同図に破線で示すように、A 1 q 層の発光色である緑色発光に、T P D 層の発光色である青色発光が混ざった青緑色の発光が観察された。

#### 【 0 0 6 6 】

【発明の効果】 以上、詳述したように本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、ホールブロッキング性にすぐれた 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体の層の作用により、電子とホールの結合効率を、従来よりもさらに向上できるとともに、両者が結合してできた励起子を、より有効に、発光層内に閉じ込めることができる。このため本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率、発光輝度が高く、かつ安定性にもすぐれたものとなる。

【 0 0 6 7 】 また本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記のようにホールブロッキング性にすぐれた 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体の層を、発光効率が十分でない青色発光の発光層と組み合わせることで、従来は実用化が困難であった高輝度の青色発光を実現することも可能である。とくに青色発光を示し、かつ高分子である P V K の層と、上記 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体の層とを組み合わせると、より一層高効率、高輝度で、かつ安定性にすぐれた青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。また上記両者の組み合わせに A 1 q の層を加えたものは、さらに高効率、高輝度で、かつ安定性にすぐれたものとなる。

【 0 0 6 8 】 本発明の他の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホールおよび電子のうちの少なくとも一方を選択的に輸送する材料からなるキャリア輸送制御層を、

ホール輸送層と電子輸送層の間に介装したもののゆえ、先の発明と同様に、上記キャリア輸送制御層による励起子の封じ込め効果により、ホール輸送層または電子輸送層を発光層として高輝度、高効率で発光でき、発光効率、発光輝度の向上とそれにとまなう安定性の向上が可能となるとともに、青色発光の発光効率を実用的な範囲まで向上することができる。

【0069】またキャリア輸送制御層の材料や膜厚を選択すると、ホール輸送層および電子輸送層のいずれか一方または両方を、高輝度、高効率で発光させることができるので、上記ホール輸送層、電子輸送層に互いに異なる発光スペクトルの材料を用いることにより、1つの素子で、2つ以上の互いに異なる発光スペクトルの発光が可能となり、従来のエレクトロルミネッセンス素子では不可能であった、R、G、Bの三原色によるマルチカラー表示や白色発光等の発光を実用化し得る可能性がある。

【0070】したがって上記2つの本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電圧で駆動でき、しかも有機材料からなるため可撓性を有する大面積の発光素子の製造に有効に利用でき、将来に亘って、表示、照明、ディスプレイ等の分野での利用可能性が高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】同図(a)は、本発明のうち、少なくとも1、2、4-トリアゾール誘導体の層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子の好適な例としての、3層構造の素子を示す断面図、同図(b)は、本発明のうち、ホール輸送層と電子輸送層の間にキャリア輸送制御層を介装した3層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図2】同図(a)～(c)は、上記3層構造のうち、キャリア輸送制御層としてのTAZ層の膜厚が十分に大きい素子の発光原理を、順を追って説明する図である。

【図3】同図(a)～(c)は、キャリア輸送制御層としてのTAZ層の膜厚が十分に小さい素子の発光原理を、順

を追って説明する図である。

【図4】同図(a)～(c)は、キャリア輸送制御層としてのTAZ層の膜厚が、図2および図3の場合の中間である素子の発光原理を、順を追って説明する図である。

【図5】同図(a)～(c)は、ホール輸送層としてのTPD層と、電子輸送層としてのAlq層との間にTAZ層を介装しない2層構造の素子の発光原理を、順を追って説明する図である。

【図6】本発明の実施例1で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例2で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフである。

【図8】上記実施例2で作成した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図9】本発明の実施例4で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフである。

【図10】上記実施例4、ならびに実施例5、6で作成した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

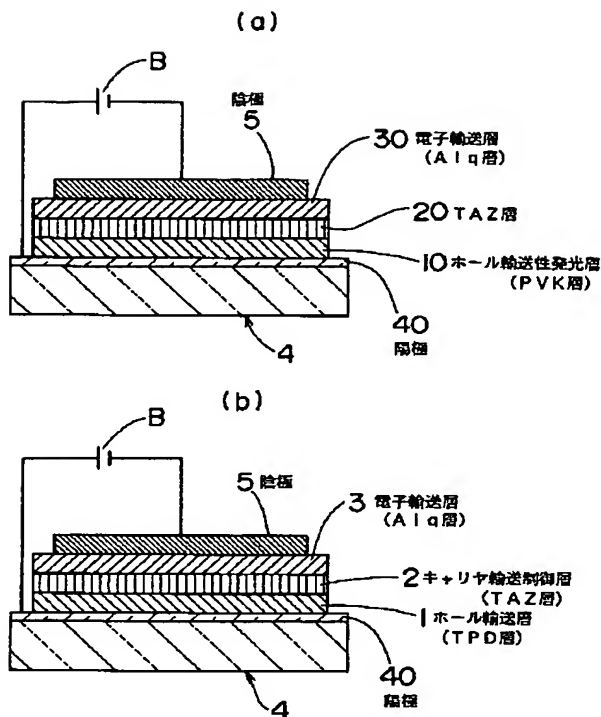
【図11】本発明の実施例7、8で作成した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図12】同図(a)～(c)はそれぞれ、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の断面図である。

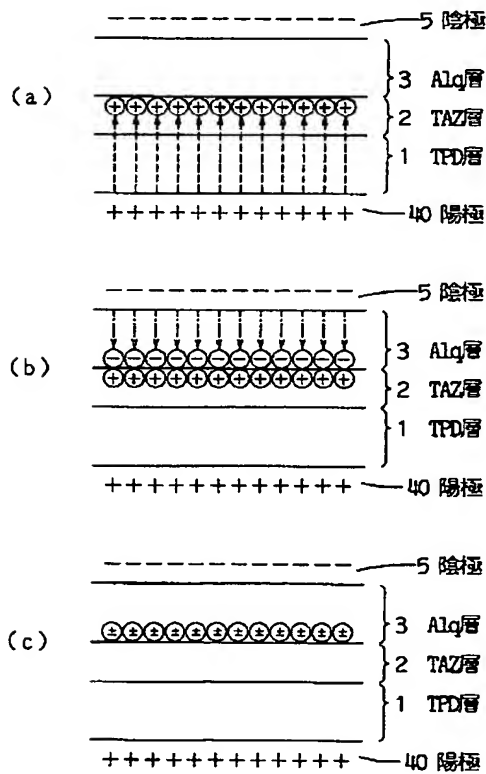
#### 【符号の説明】

- 1 ホール輸送層
- 2 キャリア輸送制御層
- 3 電子輸送層
- 10 ホール輸送性発光層(PVK層)
- 20 TAZ層
- 30 電子輸送層(Alq層)

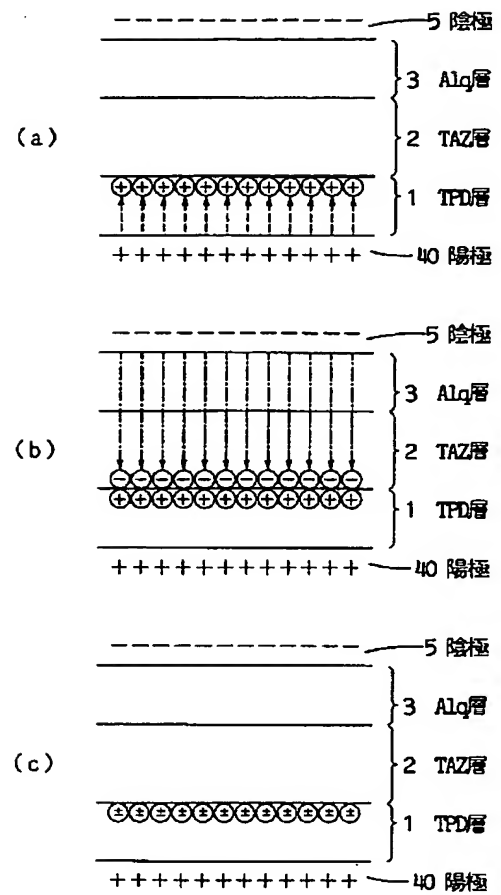
【図 1】



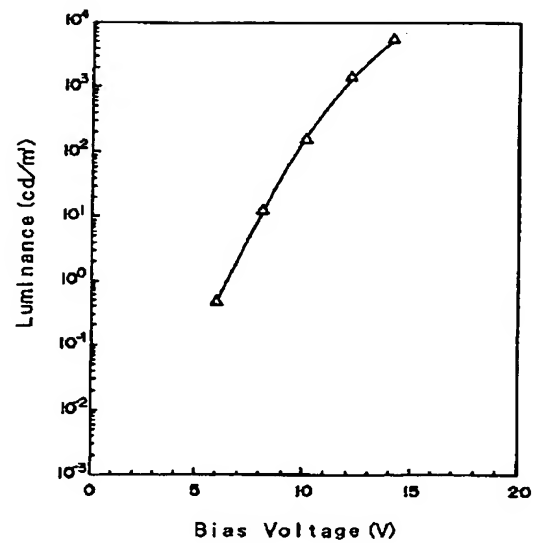
【図 3】



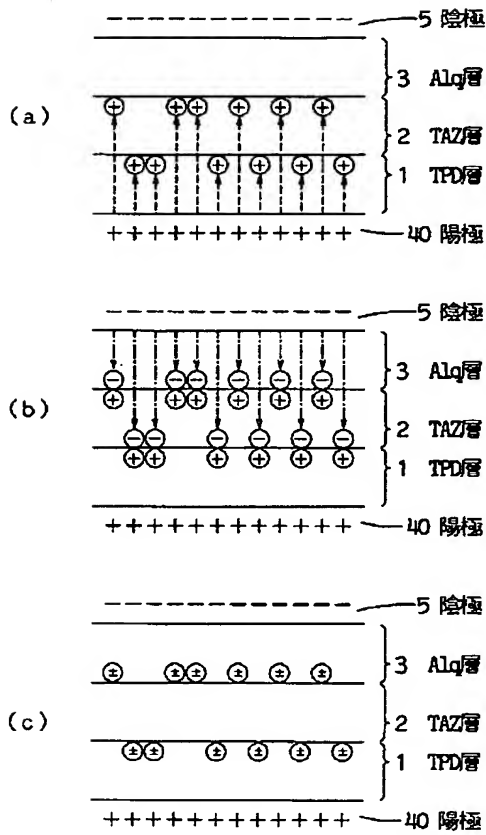
【図 2】



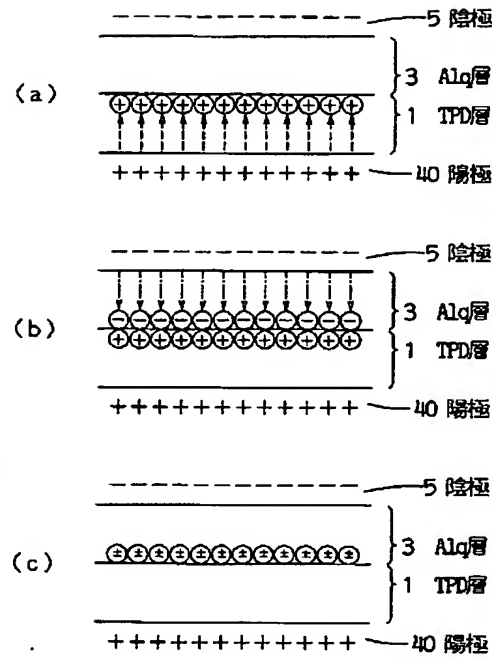
【図 6】



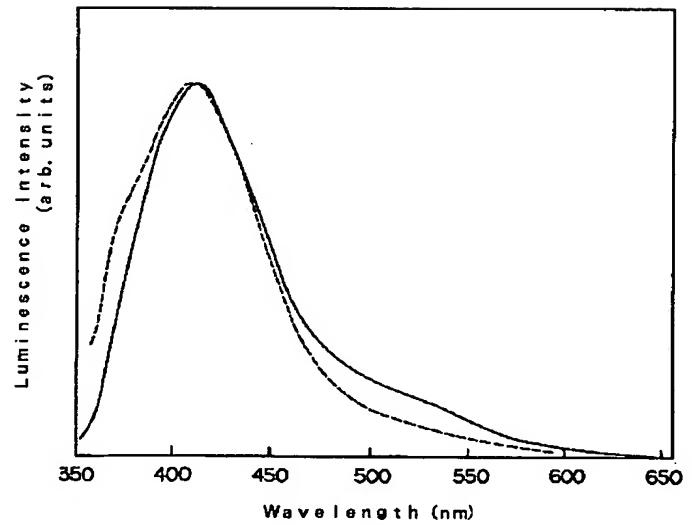
【図4】



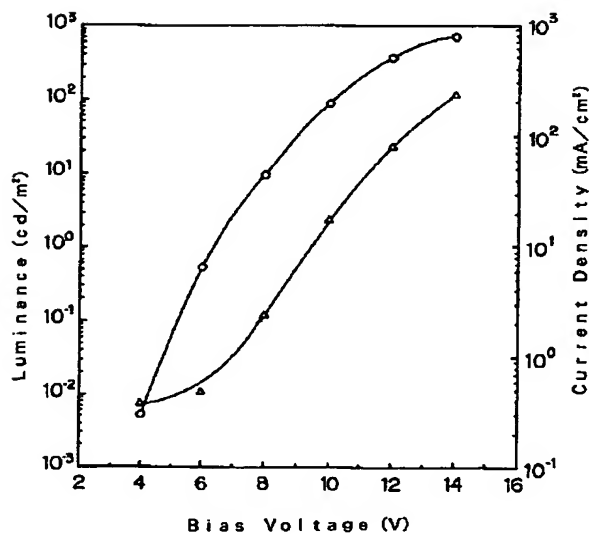
【図5】



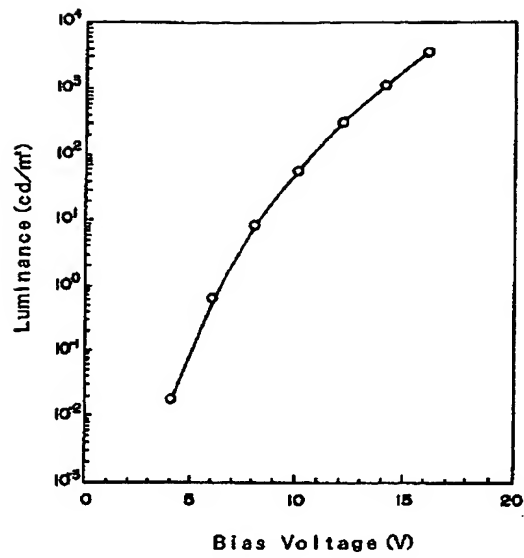
【図8】



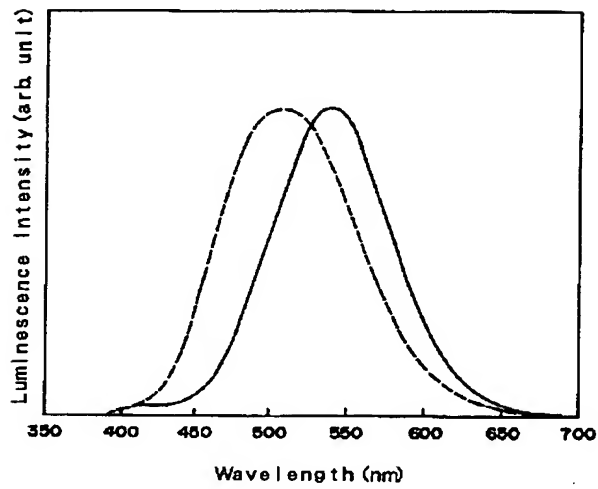
【図7】



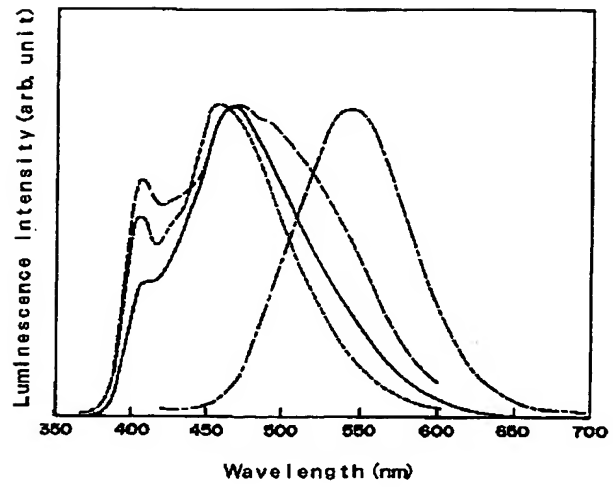
【図9】



【図11】



【図10】



【図12】

